Ueber β-Thiodikrotonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

Von

Walther Bube

aus Waltershausen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 24. März 1915

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer**
Prof. Dr. **Gabriel**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0079

Gesättigte Thiosäuren vom Typus R-S-R, worin R einen Säurerest bedeutet, sind schon lange bekannt. Als ersten Vertreter dieser Körperklasse fand Schulze[1] die Thiodiglykolsäure,

$$COOH - CH_2 - S - CH_2 - COOH,$$

die er durch Umsetzung von chloressigsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung darstellte. Derselbe Körper wurde von Schreiber[2] durch Einwirkung von chloressigsaurem Calcium auf Calciumhydrosulfid $Ca(SH)_2$ erhalten, und in Anlehnung an diese Reaktion sind Verbindungen dieser Gattung durch Umsetzung von Alkalisalzen der halogenierten Fettsäuren mit Natriumsulfhydrat (NaSH) erhalten worden. Primär entsteht bei dieser Reaktion eine Merkaptosäure (RSH), die mit dem noch nicht umgesetzten Anteile der halogenierten Säure reagiert:

$$R . Cl + HSR = R . S . R . + HCl.$$

Gemäß dieser Reaktionsgleichung sind derartige Körper auch dargestellt worden. So erhielt Lovén[3] durch Einwirkung von α-chlorpropionsaurem Kalium auf α-thiomilchsaures Kalium die α-Thiodilaktylsäure (α-Thiodipropionsäure)

1. Z. 1865, 73.
2. J. pr. Ch. (2) 13, 472.
3. Ann. 196, 106.

$$CH_3 . \underset{H}{\overset{COOH}{C}} . Cl + H . S . \underset{H}{\overset{COOH}{C}} . CH_3 = CH_3 . \underset{H}{\overset{COOH}{C}} — S — \underset{H}{\overset{COOH}{C}} . CH_3 + HCl$$

Im allgemeinen wurden jedoch diese Thioverbindungen auf dem zuerst beschrittenen Wege, Umsetzung der chlorierten Säuren mit neutralen Schwefelalkalien, dargestellt. Bei Bearbeitung dieses Gebietes hatte Lovén die Beobachtung gemacht, daß in vielen Fällen statt der Säuren die Ester sich besser für diese Reaktion eignen, ja, daß in manchen Fällen überhaupt nur mit dem Ester die Reaktion durchführbar ist. Er wies dies bei der α-Thiodibuttersäure[4] nach, wo er bei Anwendung der Salze überhaupt kein schwefelhaltiges Produkt erhalten hatte, weil infolge Hydrolyse des Natriumsulfids dieses wie Alkali wirkte. Bei Anwendung der Ester ist dies nicht oder zum mindesten nicht in dem Grade zu befürchten, weil man in diesem Falle in alkoholischer statt in wässeriger Lösung arbeitet. Gewöhnlich wurden die Chlorderivate der Säuren bzw. ihrer Ester zu der Reaktion benutzt, doch bediente sich Lovén auch des Brom-, in einem Falle des Jodsubstitutionsproduktes (Darstellung der β-Thiodilactylsäure (β-Thiodipropriοnsäure)[5].

Außer den genannten Säuren wären hier noch anzuführen die Thiodisobutter- und -valeriansäure, die beide von Lovén erhalten worden sind[6], [7].

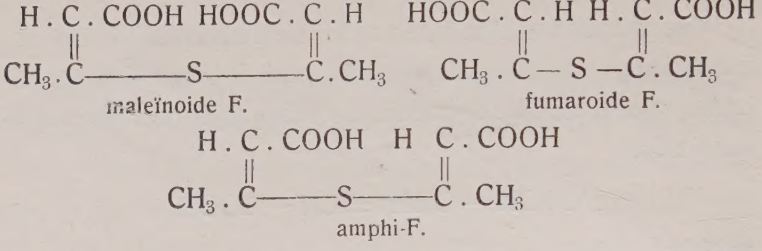
Von den ungesättigten Thiosäuren war bisher nur eine dargestellt worden, die Thiodimaleïnsäure.

---

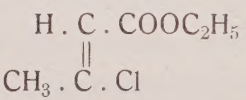
4. J. pr. Ch. (2) 33, 102.
5. Ber. 29, 1137.
6. J. pr. Ch. (2) 33, 106.
7. J. pr. Ch. (2) 33, 113.

$$\begin{array}{l} COOH\,.\,C\,.\,H \quad H\,.\,C\,.\,COOH \\ \quad\quad\quad\

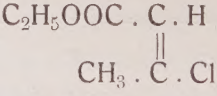
metrisch isomeren Formen zu erwarten, einer maleïnoiden, einer fumaroiden und einer amphi-Form:



Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurde jeder der beiden isomeren β-Chlorkrotonsäureester mit Kaliumsulfid in Reaktion gebracht. Es zeigte sich hierbei, daß der β-Isochlorkrotonsäureäthylester vom Siedepunkt 158 °

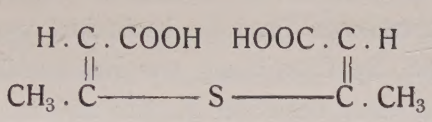


wesentlich rascher reagierte als die stereoisomere Verbindung vom Siedepunkt 180 °, der folgende Formel zukommt:



daß man aber schließlich durch Verseifung des resultierenden Roh-Thiodikrotonsäureesters in beiden Fällen zu ein und derselben Säure kam. So war es auch erklärlich, daß man die gleiche Verbindung erhielt, wenn man von einem Gemisch der beiden isomeren Formen ausging. Es ist dadurch erwiesen, daß an irgend einer Stelle eine Umlagerung erfolgen muß. Wegen der schneller verlaufenden Reaktion des β-Isochlorkrotonsäureesters der ersteren Formel liegt es nahe, der entstehen-

den β- Thiodikrotonsäure dieselbe Konfiguration zuzuerkennen, wie der β-Isochlorkrotonsäure, also folgende:



Diese würde den maleïnoiden Typus darstellen.

Ein weiterer Beweis für die maleïnoide Form der β-Thiodikrotonsäure war die Tatsache, daß die Säure ein intramolekulares Anhydrid bildete, aus dem wieder dieselbe Säure vom Schmelzpunkt 215° regeneriert wurde, von der man ausgegangen war.

Die a priori zu erwartenden verschiedenen Ester der Thiodikrotonsäure wurden wegen anfänglicher Schwierigkeiten, die sich ihrer Destillation entgegenstellten, nicht auf ihren etwa verschiedenen Siedepunkt hin untersucht. Als es später gelang, die Schwierigkeiten der Destillation durch Anwendung eines Hochvakuums zu beseitigen, kam ich von dem aus einem Gemisch der beiden isomeren Chlorkrotonsäureester hergestellten Rohprodukt zu einem einheitlich siedenden, reinen Produkt, was nicht der Fall hätte sein können, wenn der Thiodikrotonsäureester in verschiedenen Stereoisomeren vorhanden gewesen wäre.

Bei der Herstellung des Thiodikrotonsäureesters trat ein Nebenprodukt auf, das sich in geringer Menge im Vorlauf des Esters bei der Destillation vorfand und das wahrscheinlich als der Merkaptosäureester

$$CH_3—C(SH) = CH—COOC_2H_5$$

anzusprechen war. Der Vorlauf gab nämlich eine Farbreaktion

mit Eisenchlorid, auch konnte aus ihm, in sehr geringer Menge allerdings, eine gelbe Kupferverbindung isoliert werden.

Bei der Darstellung der gesättigten Thiosäureester sind jedenfalls entsprechende Produkte beobachtet worden, so von Lovén[9], der bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf Chlorbuttersäureester einen derartigen Körper erhielt. Diese Verbindungen geben eine Eisenchloridreaktion und bilden gelbe Cuproverbindungen.

Versuche, den im Vorlauf wahrscheinlich vorhandenen, recht interessanten Körper, er stellt ja das Schwefelanalogon des Acetessigesters dar, synthetisch zu bekommen, hatten zwar nicht den beabsichtigten Erfolg der Darstellung des Körpers in größeren Mengen, doch konnte wenigstens das Entstehen der Verbindung nachgewiesen werden.

Anfangs versuchte ich, den durch Einwirkung von Kaliumdisulfid auf β-Chlorkrotonsäureester hergestellten Dithiodikrotonsäureester, wie ein Disulfid zum Merkaptan, so diesen zum Merkaptosäureester zu reduzieren. Es gelang jedoch nicht, auch unter Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel, wie Eisessig und Zinkstaub, Schwefelwasserstoff, Natriumsulfit und Natriumsulfid zu positiven Ergebnissen zu kommen.

Ebensowenig führte die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf den β-Chlorkrotonsäureester[10] und Verseifung des Xanthogenats zu Resultaten.

Einzig auf dem einfachsten Weg, der Umsetzung des β-Chlorkrotonsäureesters mit Kaliumhydrosulfid, gelang es, geringe Mengen einer gelben Kupferverbindung zu erhalten,

---

9. J. pr. Ch. (2) 33, 110.
10. Biilmann. Ann. 339, 369.

deren Analyse das Vorliegen der erwarteten Verbindung bestätigte.

In ringförmigen, schwefelhaltigen Verbindungen ist analog den Oxoniumsalzen beispielsweise der Pyrone ein wenn auch abgeschwächter basischer Charakter des Schwefelatoms zu erwarten. Bei den hier vorliegenden offenen Schwefelverbindungen war dies, wie anzunehmen, noch nicht zu konstatieren. Der β-Thiodikrotonsäureester gab z. B. mit ätherischer Salzsäure kein Chlorhydrat.

Zur näheren Charakterisierung der β-Thiodikrotonsäure wurden einige Derivate dargestellt.

Einen bemerkenswerten Charakter zeigen die beiden Methinwasserstoffatome der Säure bzw. des Esters. Sie lassen sich nämlich sowohl durch positive wie negative Substituenten ersetzen.

Zuerst sei auf die Ersetzbarkeit durch negative Atome eingegangen.

Die Säure reagiert mit Brom und Jod, es konnte jedoch der substitutierte Körper nicht isoliert werden, weil die entstandenen Produkte leicht verharzten. Ebensowenig gelang es, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure, ein chloriertes Produkt zu erhalten. Man erhielt nur das Ausgangsmaterial zurück. Auch mit Sulfurylchlorid behandelt, ergab die Säure kein isolierbares Reaktionsprodukt.

Die Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor gelang jedoch ganz gut bei Anwendung des Esters an Stelle der Säure, als dieser mit Sulfurylchlorid behandelt wurde.

Die Chloratome in diesem Dichlorkörper haben einen labilen Charakter, so wird das Chlor beim Behandeln des Produktes mit Wasser und Alkohol allmählich herausgenommen.

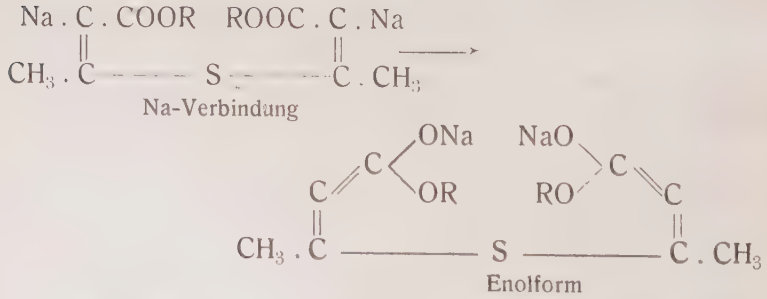
Besonders wegen der zu erwartenden leichteren Reaktionsfähigkeit des Broms wurde versucht, auch ein Bromderivat des Thiodikrotonsäureesters zu erhalten. Zwar reagierte der Ester mit Brom, das entstandene dicke Oel konnte jedoch nicht zum Kristallisieren gebracht werden, ebensowenig gelang es, das Produkt durch Destillation zu reinigen, da hierbei, selbst im Hochvakuum, vollständige Zersetzung eintrat.

Versuche, beide oder wenigstens ein Chloratom durch Jod zu ersetzen, hatten ebenfalls keinen völligen Erfolg.

Nun zur Ersetzbarkeit der beiden Methinwasserstoffatome des Esters durch Metalle.

W. Wislisenus und W. Mocker[11] beschreiben im Diphenylenessigester (9-Fluorenkarbonsäureester) einen Körper, der ein derart bewegliches, durch Alkali ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

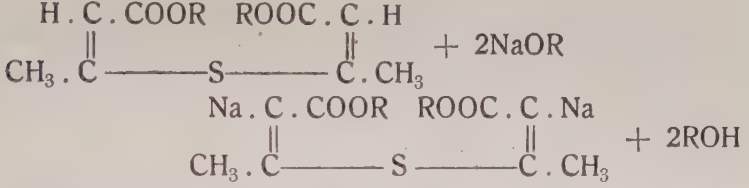
Genau wie dort kann in unserem Fall von einer Enolform, die die Salzbildung veranlaßt, ohne weiteres nicht die Rede sein, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß an einem Kohlenstoffatom zwei doppelte Bindungen sitzen. In den nachstehenden Formeln mag dies veranschaulicht werden:



Der Ester reagiert mit Kalium bzw. Natrium unter Wasser-

11. Ber. 46, 2772.

stoffentwicklung, und es gelingt bei geeigneter Arbeitsweise unter Vermittlung von Aethylat die Dinatriumverbindung in analysierbarem Zustande zu fassen.



Wie bei all diesen Metallverbindungen war auch in dem vorliegenden Fall anzunehmen, daß die Na- bzw. K-Atome der Verbindung sehr reaktionsfähig sein würden. Es schien aussichtsreich, mit Hilfe der Natriumverbindung zu neuen Körpern zu kommen. Wenn nun auch in den diesbezüglichen Versuchen Reaktion eintrat, so gelang es doch nicht, aus dem Reaktionsprodukt einen definierbaren Körper zu isolieren.

Die eigentliche Absicht bei Darstellung des β-Thiodikrotonsäureesters bzw. seiner Substitutionsprodukte war, mit ihrer Hilfe einen Ringschluß durchzuführen.

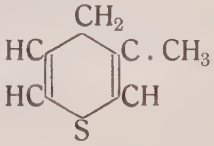
Wenn sich nun von vornherein diesem Bestreben wegen des bereits erwähnten sterischen Baues der Thioverbindung Schwierigkeiten entgegenstellen konnten, weil ja gerade in den reaktionsfähigen Derivaten des Esters (Natriumverbindung und Dichlorverbindung) sich die Substituenten in einer für den Ringschluß ungeeigneten Stellung, nämlich außen, befinden, so wurden doch diesbezügliche Versuche angestellt. Diese Versuche erforderten einen großen Aufwand von Zeit und Mühe, und wenn sie auch leider nicht den gehofften Erfolg hatten, so sei mir doch gestattet, die Studien hier kurz auseinanderzu-

setzen, um zu zeigen, welche Gedankengänge mich dabei leiteten und wie ich sie zu realisieren mich bemüht habe.

Im Mittelpunkt des Interesses stand ein Schwefelsechsring, der das Analogon zum Dimethylpyron bzw. seinem Dikarbonsäureester darstellte, und der besonders deshalb interessant war, weil er einen Beitrag zur Basizität des Schwefelatoms hätte liefern können.

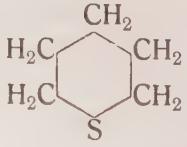
Wenn auch Schwefelsechsringe ihrer Bildung einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so sind sie doch mehrfach dargestellt worden.

So erhielt A. Krekeler[12], ein Schüler V. Meyers, das sogenannte β-Methylpenthiophen



in allerdings recht geringer Ausbeute aus Methylglutarsäure und Schwefelphosphor.

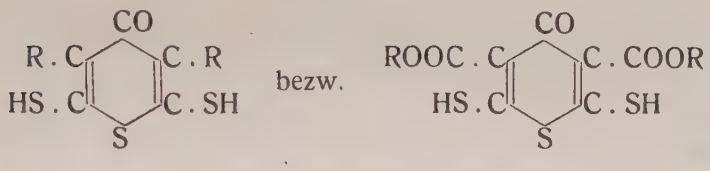
Weiter gelang es J. v. Braun[13], das Pentamethylensulfid, einen allerdings gesättigten Körper dieser Gattung, aus 1,5-Dibrompentan und Schwefelkalium herzustellen.



Schließlich hatte Apitzsch[14] durch Einwirkung von

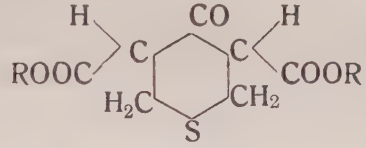
12. Ber. 19, 3268.
13. Ber. 43, 545.
14. Ber. 37, 1599; 38, 2888; 41, 4028 bis 4047; 42, 2940; 43, 1259.

Schwefelkohlenstoff und Kalilauge auf Ketone bzw. Ketondikarbonsäureester Körper von folgender Zusammensetzung bekommen:



Diese Körper stellen substiutierte Thiopyrone dar.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung war Apitzsch auch auf ein Tetrahydroderivat, das um zwei Schwefelatome ärmer war, gestoßen.

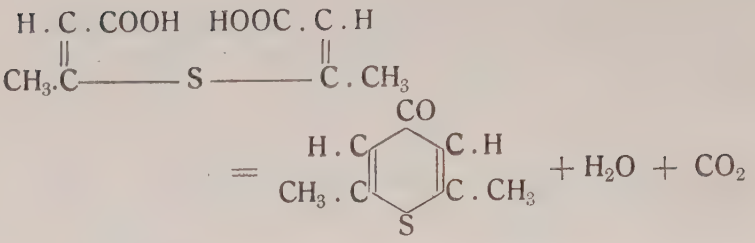


Es gelang ihm aber nicht, von den oben beschriebenen Körpern zum Thiopyron selbst zu kommen.

Die Aufgabe wurde von mir von verschiedenen Seiten in Angriff genommen, ohne den beabsichtigten Erfolg verzeichnen zu können.

Da bei der gesättigten entsprechenden Thioverbindung, der β-Thiodibuttersäure, Dr. Scheibler seinerzeit durch trockene Destillation des Bariumsalzes kein definierbares Produkt bekommen hatte, habe ich darauf verzichtet, mich dieser Methode zu bedienen, um eventuell zu einem Thiopyron zu kommen.

Am einfachsten erschien es, theoretisch genommen, durch Wasserentziehung und Kohlensäureabspaltung aus der Thiodikrotonsäure zu einem Thiopyron zu kommen, dessen Bildung sich nach folgender Gleichung vollziehen müßte:



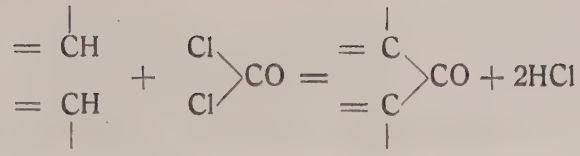
Obwohl diese Reaktion einen ziemlich energischen Eingriff in das Molekül bedeutet, ist andererseits der sterische Bau der Verbindung für diese Reaktion der bevorzugte, da sich ja die beiden Karboxylgruppen, die miteinander in Reaktion treten sollen, innen befinden.

Zunächst wurde versucht, ob sich durch einfaches Erhitzen der Säure der Ringschluß herbeiführen ließe. Aber weder so, noch über das mittels Essigsäureanhydrid intermediär erhaltene Säureanhydrid konnte etwas erreicht werden.

Bei der Behandlung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme war es möglich, in sehr geringer Menge neben starken öligen Verunreinigungen ein kristallisiertes Produkt in die Hand zu bekommen, das sich in konzentrierter Salzsäure löste und mit ätherischer Salzsäure einen Niederschlag gab. Wegen der außerordentlich geringen Mengen konnte keine Analyse durchgeführt werden.

Weiter wurde der Versuch gemacht, durch Einwirkung von Phosgen auf die Säure in Gegenwart einer Base, wozu ich mich nach einer Arbeitsweise E. Fischers[15] des Dimethylanilins bediente, den Ringschluß zu ermöglichen. Das Phosgen sollte entweder mit den beweglichen Wasserstoffatomen der Säure direkt reagieren

15. Ber. 47, 318.

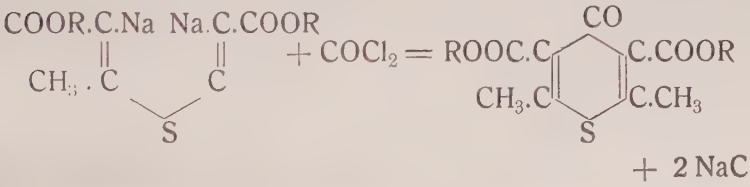


oder es sollte durch intramolekulare Salzsäureabspaltung aus einem intermediär entstehenden Säurechlorid der Ringschluß zustandekommen. Dies ließ sich nicht ausführen.

Ebensowenig gelang die Abspaltung von Salzsäure aus dem mit Thionylchlorid gewonnenen Säuremonochlorid durch Erhitzen auf höhere Temperatur.

Abgesehen von der evtl. sterischen Behinderung, die allerdings bei den zuletzt erwähnten Versuchen mit der Säure auch schon mitsprach, schien der Ester bzw. seine Substitutionsprodukte ein geeigneteres Material zu bieten.

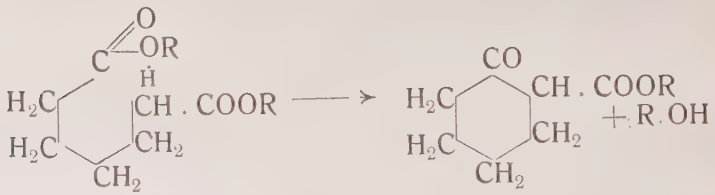
Es wurde versucht, die Natriumverbindung des Esters mit Phosgen in Reaktion zu bringen:



Längere Einwirkung des Gases führte offenbar zu höhermolekularen Kondensationsprodukten, was sich durch Auftreten von Farberscheinungen bemerkbar machte. Mit der Lösung des Phosgens in Toluol reagierte schon in der Kälte die Natriumverbindung lebhaft, die Reaktion ließ sich an der Abscheidung von Kochsalz verfolgen. Es gelang aber nicht, das ein dickes Oel darstellende Reaktionsprodukt zum Kristallisieren zu bringen. An eine Destillation war nicht zu denken.

Ich habe nun versucht, durch einen Verseifungsprozeß wie beim Dimethylpyrondikarbonsäureester, den Feist[16] mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureverlust zum Dimethylpyron zu verseifen vermochte, ein kristallisierendes Produkt herauszubekommen. Bei einer Konzentration der Schwefelsäure, die bei etwa 70 % lag, ging das Produkt in Lösung und spaltete beim Erhitzen Kohlensäure ab. Es resultierte in sehr geringer Menge ein neutraler Körper, der mitunter kristallisierte. Doch war dies kein Weg, um auch nur zu analysierbaren Mengen zu kommen, um so weniger, als das Auftreten des kristallisierten Produkts unsicher blieb. In größerem Maßstabe vorgenommen scheiterte der Versuch gänzlich.

Bei Anwendung der Claisenschen Kondensation auf gesättigte zweibasische Säureester waren Dieckmann[17] und später Bouveault und Loquin[18], die die Methode durch Anwendung von Natriumamid statt Natriummetall verbesserten, zu zyklischen Ketonkarbonsäureestern gekommen also z. B. bei Anwendung von Pimelinsäureester zum β-Ketohexamethylenkarbonsäureester (Zyklohexanon-2-methylkarbonsäureester —1)



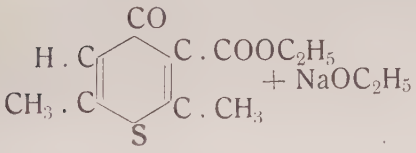
Pimelinsäureester — β-Ketohexamethylenkarbonsäureester

Ohne weiteres kann allerdings der Gedankengang, der dieser Reaktion zugrunde liegt, auf den Thiodikrotonsäureester

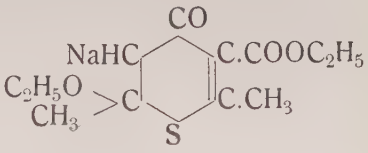
16. Ann. 257, 273.
17. Ann. 317, 27.
18 Bull. soc. ch. (4) 3, 439.

nicht angewandt werden, weil ja die Existenzfähigkeit eines Kondensationsproduktes an die Möglichkeit des Auftretens als Enolform gebunden ist. Bei den gesättigten Säuren bietet diese Annahme keine Schwierigkeiten, während in unserem Fall entweder mit zwei Doppelbindungen an einem Kohlenstoffatom gerechnet werden oder man annehmen muß, daß eine Anlagerung an eine Doppelbindung zustande kommt und dadurch das Auftreten einer echten Enolform möglich gemacht wird. Das folgende Schema soll zeigen, wie durch Anlagerung von Natriumäthylat an eine Verbindung vom Typus 1 (s. Schema) eine Enolform gebildet wird.

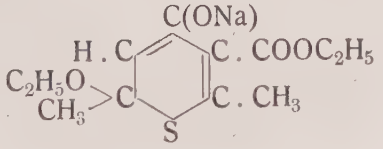
Man muß sich ja die Kondensation eigentlich so vorstellen, daß primär Typus 2 (bzw. 3) entsteht, der dann eventuell unter Abspaltung von Natriumäthylat Typus 1 liefern könnte. Typus 3 müßte als echte Enolform in Alkali löslich sein.



Typus 1.



Anlagerungsprodukt
Typus 2.



Enolformel des Anlagerungsproduktes
Typus 3.

Tatsächlich ist bei den diesbezüglichen Versuchen nun auch

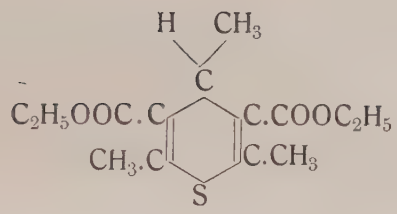
ein Produkt aufgetreten, welches diese Eigenschaft zeigte, auch eine Kupferverbindung gab, von der allerdings nur sehr geringe Mengen entstanden und die eventuell auf die Anwesenheit von geringen Mengen eines Merkaptosäureesters, der durch Aufspaltung des Moleküls am Schwefelatom entstehen könnte, zurückgeführt werden konnte. An eine Reinigung des alkalilöslichen Produktes, das ein schwerflüssiges, dunkel gefärbtes Oel darstellte, war leider nicht zu denken.

Bei dieser Kondensation entstand ferner ein neutraler Körper, der sich vom Ausgangsmaterial durch seine Nichtlöslichkeit in Petroläther unterschied und in welchem der Monokarbonsäureester des Dimethylthiopyrons (Typus 1) vermutet wurde. Dieser könnte ja nach dem Gesagten durch Abspaltung von Natriumäthylat aus Typus 2 entstehen. Er konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden, und Versuche, ihn unter Kohlensäureabspaltung zum Dimethylthiopyron zu verseifen, fielen auch nicht glücklicher aus als die vorhin erwähnten, die sich auf den Dikarbonsäureester bezogen.

Trotz mannigfaltiger Versuche gerade auf diesem engeren Gebiete, trotz verschiedener Abänderungen der Reaktionsbedingungen, gelang es nicht, die Reaktionsprodukte zum Kristallisieren zu bringen, ebensowenig, durch Verseifung mit Schwefelsäure mehr als Spuren eines kristallisierenden Produktes, das ich mit dem oben erwähnten identifizieren könnte, zu erhalten.

Diese speziell auf ein Thiopyronderivat abzielenden Versuche hatten also keinen Erfolg.

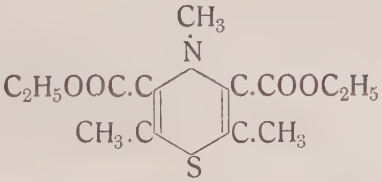
Weiterhin wurde versucht, ob sich durch Einwirkung von Acetaldehyd auf die Dinatriumverbindung des Esters ein Ringschluß herbeiführen ließe unter Bildung eines Körpers folgender Konstitution:



Die bei diesen Experimenten erhaltenen Produkte konnten nicht gereinigt werden, bei einem energischen Verseifungseingriff (Kochen mit alkoholischer Kalilauge) entstanden geringe Mengen eines kristallisierten Produkts, die jedoch viel zu gering waren, als daß an eine nähere Untersuchung hätte gedacht werden können.

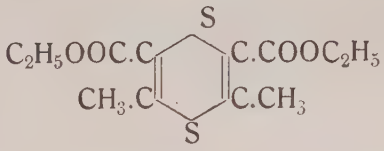
Die Versuche, Ringkörper zu synthetisieren, die neben Schwefel noch ein zweites heterogenes Atom im Benzolring besitzen, führten auch zu keinem Resultat.

Durch Einwirkung von Methylamin auf den α-α-Dichlor-β-thiodikrotonsäureester (die schon erwähnte Dichlorverbindung) hoffte ich zu einem Körper mit einem Stickstoffatom im Ring zu kommen:



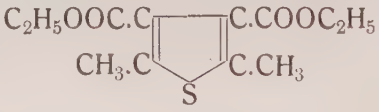
Die Umsetzung trat auch in der Kälte schon ein unter Ausscheidung von Methylaminchlorhydrat, und es ließ sich nach dem Vertreiben des Methylamins ein basisches Produkt mit ätherischer Salzsäure nachweisen. Das entstandene Chlorhydrat blieb jedoch ölig. Versuche, die Basis selbst in einen kristallisierten Zustand überzuführen, schlugen fehl.

Auch Versuche, die die Synthese eines Sechsringes mit zwei Schwefelatomen im Ring zum Gegenstand hatten,



(Umsetzung der Natriumverbindung des Thiodikrotonsäureesters mit Schwefeldichlorid (SCl_2) oder Kochen des chlorierten Esters mit Schwefelkalium) hatten keinen Erfolg.

Um mir ein Urteil darüber zu bilden, ob die Schwierigkeiten, die sich der Ringschließung entgegenstellten, speziell auf einer sterischen Behinderung der Reaktion beruhten, habe ich versucht, den Thiodikrotonsäureester mit Hilfe seiner Derivate zu einem Fünfring zusammenzuschließen. Bei positivem Ergebnis hätte ich also zu einem Thiophenderivat kommen müssen:



Aber weder durch Anwendung der Fittigschen Synthese auf die chlorierte Verbindung noch durch Einwirkung von Jod auf die Dinatriumverbindung des Esters gelang es mir, ein definierbares Produkt zu fassen.

Die Annahme, daß sterische Gründe das ausschlaggebende Moment für den negativen Ausfall der Ringschlußversuche waren, scheint mir nach diesem Befund sehr wahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

Ueber β-Chlorkrotonsäureester.

Es kam bei den Versuchen anfangs darauf an, die eine oder andere Form der beiden isomeren β-Chlorkrotonsäureester in größerer Menge rein darzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine Vorschrift von Th. Mamert[19] nachgearbeitet. Es war nicht möglich, das resultierende Estergemisch, wie Mamert angibt, durch Kochen mit Jod quantitativ in die eine isomere Form, den β-Isochlorkrotonsäureäthylester, überzuführen. Der Siedepunkt des überdestillierenden Produkts stieg langsam von ca. 150° auf 180° (die beiden Ester sieden bei 158° bzw. 180°).

Für die Darstellung der reinen isomeren Chlorkrotonsäureester ging ich deshalb von den entsprechenden Säuren aus. Für ihre Darstellung und Trennung kamen Arbeiten von A. Michael[20] und J. A. Wislicenus[21] in Betracht.

Es erwies sich als vorteilhaft, wie Michael angibt, zur Mäßigung der heftigen Reaktion des Acetessigesters mit Phosphorpentachlorid Benzol als Verdünnungsmittel anzuwenden und sich dann zur Reindarstellung der beiden Säuren der Kaliumsalze zu bedienen, wie dies Wislicenus in seiner Dissertation vorschreibt.

19. Bull. soc. Ch. (3) 13, 70.
20. J. pr. Ch. 46, 236.
21. Diss. Leipzig 1892; C. 1893, I, 414.

Aus den Säuren wurden die Aethylester durch vierstündiges Kochen mit der doppelten Menge absoluten Alkohols und dem fünften Teil konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Ausbeute 80 % der Theorie.

Als für die weiter angestellten Versuche die beiden isomeren Ester nicht mehr rein dargestellt zu werden brauchten, habe ich das Estergemisch immer nach der erwähnten Methode von Mamert dargestellt. Es ist übrigens schwer, den Chlorkrotonsäureester von anhaftenden stechend-riechenden Produkten (Phosphorverbindungen) zu befreien; erst durch mehrmaliges Behandeln mit Kaliumkarbonat und mehrfaches Destillieren ist der Körper ganz rein zu erhalten.

Die Ausbeute lag bei Versuchen in größerem Maßstab bei 40 % der Theorie, während sie bei solchen in kleinerem Maßstab bis 50 % anstieg. Mamert gibt in seiner Vorschrift nicht an, wie groß die Ausbeute ist, jedenfalls fand ich sie höher, als Desgrèz[22] angibt.

Ueber β-Merkaptokrotonsäureester.

$$CH_3 . C(SH) = CH . COOC_2H_5.$$

Die Darstellung dieser Verbindung sollte, wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, schließlich durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β-Chlorkrotonsäureester bewerkstelligt werden. Damit der entstandene Merkaptosäureester möglichst nicht mit noch vorhandenem Ausgangsmaterial unter Bildung des Thiodikrotonsäureesters reagieren konnte, wurde der Chlorkrotonsäureester allmählich zu einer kochenden alkoholischen

22. Bull. soc. Ch. (3) 11, 392.

Lösung von Kaliumsulfhydrat zufließen gelassen. Nach einiger Zeit wurde unterbrochen, von den ausgeschiedenen Salzen abfiltriert und die alkoholische Lösung im Vakuum im Kohlensäurestrom (um eine Oxydation des Merkaptans zu vermeiden) abgedampft. Der mit Aether ausgezogene Rückstand wurde mit wässriger Kupferacetatlösung durchgeschüttelt, wobei sich ein gelber, amorpher Niederschlag an der Grenzzone der beiden Flüssigkeiten ausschied. Er wurde abgesaugt und mit Wasser und dann mit Aether gewaschen; umkristallisieren ließ sich das Produkt nicht.

Nach dem Trocknen wurde eine Kupferbestimmung von ihm gemacht.

0,1658 g Subst.: 0,061 g CuO.

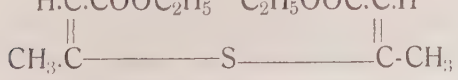
Für $C_6H_9O_2SCu$:

Ber.: Cu 30,47.

Gef.: Cu 28,96.

Es liegt der Analyse nach also eine Cuproverbindung vor, ganz analog den Verbindungen, die Lovén (l. c.) bei gesättigten Thiosäuren beobachtet hat. Sie zeigt auch dieselben Lösungsverhältnisse. Mit Ausnahme von Chloroform ist sie in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

β-Thiodikrotonsäureäthylester.



Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, reagieren die beiden β-Chlorkrotonsäureäthylester verschieden lebhaft mit Kaliumsulfid.

Wenn man die Isoverbindung in alkoholischer Lösung mit Schwefelkalium zusammenbringt, so tritt ziemlich starke Wärmeentwicklung auf, indem sich reichliche Mengen Chlorkalium ausscheiden; bei der isomeren Verbindung ist eine Wärmeentwicklung kaum zu bemerken und die Ausscheidung von Chlorkalium geht nur ganz allmählich vor sich. Zur Unterstützung und Beendung der Reaktion wurde gekocht und hierbei bekam man einen zahlenmäßigen Anhalt für die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isomeren. Die Isoverbindung gab nämlich nach 5 Stunden dasselbe Resultat wie die isomere Form nach 20 Std. Für ein Gemisch der isomeren Formen, mit dem ich es dann ausschließlich zu tun hatte, empfiehlt sich eine Reaktionsdauer von 12 bis 16 Stunden.

Auf Grund mehrerer Versuche hatte sich herausgestellt, daß man mit 1½ Mol Schwefelkalium statt des berechneten 1 Mol die günstigsten Ausbeuten erzielte.

Ich lasse jetzt die Angaben über die Darstellung des β-Thiodikrotonsäureesters (aus einem Gemisch der beiden isomeren Formen des β-Chlorkrotonsäureesters) folgen.

310 g β-Chlorkrotonsäureäthylester (2 Mol) wurden in der mehrfachen Menge absoluten Alkohols mit 170 g fein gepulvertem Kaliumsulfid (1½ Mol) ca. 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Lösung wurden Verseifungsprodukte des Esters, saurer Ester und Säure, isoliert, die sich infolge der verseifenden Wirkung des Sulfids gebildet hatten. Die ätherische Lösung wurde gewaschen und getrocknet, nach dem Entfernen des Aethers die kleinen Mengen Chlorkrotonsäureester im Vakuum weggenommen, die unumgesetzt geblieben waren, und der Ester im Hochvakuum destilliert.

Der Siedepunkt wurde gefunden:

135—137 ° (unkorr.) bei 0,2 mm (Bad. Temp. 160 °)

150—153 ° (unkorr.) bei 4 mm (Bad. Temp. 180 °)

Es wurden 143 g Ester erhalten. Die Ausbeute betrug somit 53 % der Theorie.

Der Ester stellt ein gelbes, schweres Oel dar, das selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht erstarrte. Der so dargestellte Ester enthielt noch geringe Mengen von merkaptanartigen Produkten (Farbreaktion mit Eisenchlorid). Bei dem nochmals destillierten Produkt war diese Reaktion verschwunden.

Der Ester ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther, Ligroin, Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol; außerdem löst er sich in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure. In Wasser ist er unlöslich.

Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, gab der Ester mit ätherischer Salzsäure kein Chlorhydrat. Ebensowenig bildete er ein Anlagerungsprodukt mit Quecksilbersalzen.

Zur Analyse wurde der zweimal destillierte Ester verwendet.

0,1727 g Subst.: 0,3525 g CO_2; 0,1097 g H_2O.

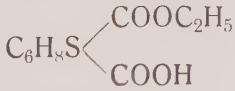
0,1649 g Subst.: 0,1508 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{18}O_4S$:

Ber.: C 55,81; H 6,98; S 12,40.

Gef.: C 55,67; H 7,11; S 12,56.

Saurer Aethylester der β-Thiodikrotonsäure.



Bei vorsichtiger Verseifung des β-Thiodikrotonsäureesters In der Kälte gelingt es, den halbseitig verseiften Ester zu isolieren.

5 g Thiodikrotonsäureäthylester (1 Mol) wurden in zirka der 8- bis 10fachen Menge Alkohol mit 1,1 g Aetzkali (1 Mol) etwa 24 Stunden lang stehen gelassen. Darauf wurde Kohlensäure zur Beseitigung des noch vorhandenen Alkalis eingeleitet, der Alkohol im Vakuum abgedampft, mit Wasser aufgenommen und zur Entfernung unangegriffenen Esters mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die abgehobene wässrige Schicht wurde, nach dem Vertreiben des Aethers durch einen Luftstrom, bis zur Blaufärbung auf Kongopapier mit Säure versetzt. Es fiel ein gelbes Oel aus, das im Laufe von einigen Stunden kristallinisch erstarrte. Es erwies sich am einfachsten, dies nicht abzuwarten, sondern gleich mit Chloroform, worin das Produkt spielend leicht löslich ist, aufzunehmen und mit Natriumkarbonatlösung mehrmals auszuschütteln. Beim Ansäuern fällt dann, nach dem Entfernen der letzten Chloroformspuren aus der alkalischen Lösung, ein Produkt aus, das nach kurzer Zeit abgesaugt und umkristallisiert werden kann.

Die Ausbeute des aus Alkohol und Wasser umkristallisierten Produktes betrug 2,2 g (50 % der Theorie). Bei Arbeiten in größerem Maßstab war die Ausbeute niedriger, man verlängert in diesem Fall wohl die Reaktionsdauer besser.

Das so erhaltene Produkt schmolz bei ca. 103 °, durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol und Wasser und schließlich aus Benzol und Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 104—105 ° (unkorr.). Bei 210 ° spaltete der Körper Kohlensäure ab.

Der saure Ester ist außerordentlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther.

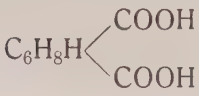
Der Körper kristallisiert aus Benzol durch Zusatz von

Petroläther in zu Gruppen vereinigten Prismen, aus Alkohol und Wasser ganz ähnlich. Aus Wasser allein kommt er in kettenförmig angeordneten Kristallen heraus.

0,0974 g Subst.: 0,1876 g CO_2; 0,0533 g H_2O.
0,1301 g Subst.: 0,1334 g $BaSO_4$.

Für $C_{10}H_{14}O_4S$:
Ber.: C 52,13; H 6,12; S 13,93.
Gef.: C 52,25; H 6,12; S 14,09.

β-Thiodikrotonsäure.



Die Säure wird durch energischeres Verseifen des β-Thiodikrotonsäureesters erhalten. Es hat sich im Laufe verschiedener Versuche herausgestellt, daß mit dem Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali in der Wärme eine ziemliche Einbuße an Material verbunden ist. Dies gilt besonders vom Arbeiten mit größeren Mengen. So wurden in einem Fall aus 85 g Ester nur 15 g Säure erhalten, was noch nicht 25 % der Theorie entspricht. Es muß wohl bei höherer Temperatur eine Aufspaltung des Körpers am Schwefelatom stattfinden unter Bildung gasförmiger Produkte, es konnte wenigstens in dem genannten Fall kein festes oder öliges Produkt gefunden werden.

In der Kälte läßt sich die Verseifung mit alkoholischem Kali nur bis zur Estersäure treiben. Es ist aber möglich, diese mit wässriger Kalilauge in der Kälte vollständig zur Säure zu verseifen. Dieses Verfahren hat einen geringeren Material-

verlust zur Folge. Die Verseifung gestaltet sich demgemäß folgendermaßen:

1 Mol β-Thiodikrotonsäureester wird mit wenig mehr als 1 Mol alkoholischer Kalilauge (wie bei der Herstellung des sauren Esters beschrieben) mindestens 24, besser 48 Stunden lang, stehen gelassen. Darauf wird angesäuert, mit Aether oder Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel vertrieben. Der Rückstand, ein braunes Oel, das eventuell rasch zu einer braunen Kristallmasse erstarrt, wird mit überschüssiger, wässriger Kalilauge (33%) versetzt. Ist völlige Lösung eingetreten, so verdünnt man mit Wasser auf das 1½ fache Volumen und läßt 2 bis 3 Tage stehen. Darauf wird unter Eiskühlung mit Säure bis zur Blaufärbung auf Kongopapier versetzt und die ausgefallene Säure, die schwach bräunlich gefärbt ist, abgenutscht. Zur Entfernung des noch in geringer Menge vorhandenen Halbesters wird zweimal mit Chloroform ausgekocht, die Säure in Ammoniak gelöst und mit Tierkohle gekocht, bis die Farbe der anfangs braunen Lösung in ein schwaches Gelb übergegangen ist. Eventuell muß das Abscheiden und Umlösen unter Zusatz von Tierkohle wiederholt werden. Die Säure stellt dann ein schwach gelbstichiges Pulver dar, das zur Reinigung am vorteilhaftesten aus Alkohol, in dem es mäßig löslich ist, durch Zusatz von viel Wasser gefällt wird. Es resultiert dann ein rein weißes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als kristallinisch erweist.

Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 212 bis 215° (unkorr.) tritt unter vorherigem Sintern Schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung (Kohlensäureentwicklung) ein. Die geschmolzene Substanz stellt eine braune Flüssigkeit dar.

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol kaum löslich. In Eisessig

löst sie sich in der Wärme. Die Löslichkeit in Alkohol beträgt etwa 1 : 25, die Löslichkeit in Wasser etwa 1 : 1000.

Die Säure kristallisiert aus Wasser in sehr langen, dünnen, rhombischen Prismen, die Nadeln gleichen, aus Alkohol durch Zusatz von Wasser in derberen Prismen.

Zur Analyse wurde die Säure aus viel heißem Wasser umkristallisiert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1185 g Subst.: 0,2063 g CO_2; 0,0564 g H_2O.
0,2126 g Subst.: 0,2475 g $BaSO_4$.
0,1835 g Subst.: 0,2128 g $BaSO_4$.

Für $C_8H_{10}O_4S$:
Ber.: C 47,49; H 4,99; S 15,88.
Gef.: C 47,48; H 5,32; S 15,71, 15,93.

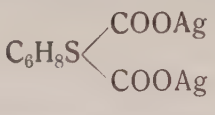
Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf, bald tritt jedoch, rascher beim Erwärmen, Trübung ein (Geruch nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure).

In der zur Neutralisation der beiden Karboxylgruppen berechneten Menge Ammoniaklösung löst sich die Säure unter Bildung des neutralen Ammoniumsalzes auf. Diese Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Niederschläge:

Mit Silbernitrat: weiß,
mit Kupferacetat: grün,
mit Bleiacetat: weiß,
mit Eisenchlorid: gelbrot.

Zur näheren Charakterisierung der β-Thiodikrotonsäure wurden einige Salze dargestellt und analysiert.

Silbersalz der β-Thiodikrotonsäure.



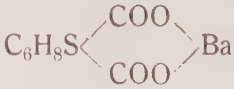
Die mit der genau berechneten Menge Ammoniaklösung hergestellte Ammoniumsalzlösung wurde mit Silbernitratlösung versetzt, der entstandene schneeweiße Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Salz läßt sich nicht umkristallisieren. Es tritt beim Erhitzen mit Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, Zersetzung ein, und andere Lösungsmittel kommen nicht in Betracht.

Das Salz bildet mikrokristalline Prismen. Es färbt sich am hellen Tageslicht langsam bläulich.

Die Analyse gab auf ein Salz, das mit 1 Mol Kristallwasser kristallisiert, stimmende Zahlen. Auf die Bestimmung des Kristallwassers wurde verzichtet, da schon bei ca. 115 ° Zersetzung des Salzes eintrat. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,3710 g Subst.: 0,1856 g Ag.
Für $C_8H_8O_4SAg_2 + 1H_2O$:
Ber.: Ag 49,72.
Gef.: Ag 50,02.

Bariumsalz der β-Thiodikrotonsäure.



Die Säure wurde mit überschüssiger Bariumhydroxydlösung in Lösung gebracht, Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion ein-

geleitet, filtriert, nach einigem Stehen von den letzten Resten ausgefallenen Bariumkarbonats abfiltriert und über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet. Da das Salz außerordenlich leicht löslich in Wasser ist, scheidet es sich erst nach Verdunsten der letzten Wasseranteile aus.

Das Salz bildet unregelmäßig begrenzte, tafelförmige Kristalle. (Es kann auch durch Versetzen der konzentrierten wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden werden, doch läßt sich der so entstehende schleimige Niederschlag schlecht filtrieren.)

Die Analysensubstanz wurde über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz enthält dann noch 1 Mol Kristallwasser, das im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure entweicht.

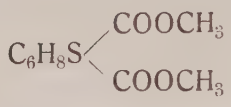
0,1099 g Subst.: 0,0713 g $BaSO_4$.
0,6352 g Subst.: 0,0315 g H_2O.
Für $C_8H_8O_4SBa + 1H_2O$:
Ber.: Ba 38,64; H_2O 5,06.
Gef.: Ba 38,37; H_2O 4,96.

Kupfersalz der β-Thiodikrotonsäure.

Das aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzen mit Kupferacetatlösung dargestellte Kupfersalz fiel als lichtgrüner amorpher Niederschlag aus. Es konnten keine auf das Salz genau stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0,0919 g Subst.: 0,0289 g CuO.
0,2016 g Subst.: 0,0650 g CuO.
Für $C_8H_8O_4SCu$:
Ber.: Cu 24,1.
Gef.: Cu 25,15, 25,75.

Methylester der β-Thiodikrotonsäure.



Der Ester wurde durch Verestern der Säure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren nicht besonders gut. Es empfiehlt sich wohl mehr, die Säure in der Kälte mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure zu verestern. Unter diesen Bedingungen ist ja eine Addition der Salzsäure an die doppelten Bindungen kaum zu befürchten.

10 g Säure wurden mit 20 ccm Methylalkohol und 2 g konzentrierter Schwefelsäure ca. 4 Stunden gekocht; darauf wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung behandelt und der mit Aether aufgenommene Ester mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Aethers stellte das Rohprodukt ein braunes Oel dar (Menge etwa 6 g). Zur Reinigung wurde der Körper im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt wurde gefunden 116—117 ° (unkorr.) bei 0,6 mm (Badtemperatur 130 °).

Der Ester ging nach geringem Verlauf als schwach gelb gefärbtes Oel über, das spontan in der Vorlage erstarrte. Die Ausbeute betrug 4,5 g = 60 % der Theorie.

Der Ester gab keine Reaktion mit Eisenchlorid, während der Vorlauf eine Farbreaktion zeigte.

Er kristallisiert in prismatischen Kristallen.

Sein Schmelzpunkt wurde in der Art bestimmt, daß das Thermometer sich in der Schmelze selbst befand. Er schmolz bei 23,5 ° (unkorr.) (Außentemperatur 24 °). Der Ester ist in

allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In Wasser ist er unlöslich.

0,1381 g Subst.: 0,2653 g CO_2; 0,0761 g H_2O.
0,1943 g Subst.: 0,1926 g $BaSO_4$.
Für $C_{10}H_{14}O_4S$:
Ber.: C 52,17; H 6,09; S 13,94.
Gef.: C 52,39; H 6,17; S 13,62.

Diamid der β-Thiodikrotonsäure.

$$C_6H_8S\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$$

Aus dem β-Thiodikrotonsäureester direkt ließ sich das Säureamid nicht gewinnen.

Versuch: 2 g Ester wurden mit überschüssigem 10% alkoholischem Ammoniak bei 120° im Rohr 10 bis 12 Stunden lang behandelt. Dann wurde der Alkohol entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der wässrige Auszug zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Esters mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. 1,1 g Ester wurden zurückgewonnen. Die wässrige Lösung hinterließ bei vorsichtigem Eindunsten ein Oel, das zwar schwefel- und stickstoffhaltig war, aber offenbar kein reines oder leicht zu reinigendes Produkt darstellte.

Die Darstellung des Säureamids konnte aber über das Säurechlorid ausgeführt werden.

Die Isolierung des Säurechlorids in reinem Zustand ist nicht möglich, bei einem Versuch, dasselbe zu destillieren (im Hochvakuum) trat schon bei ca. 120° Zersetzung ein. Es wurde deshalb das intermediär dargestellte Chlorid sogleich mit Ammoniak umgesetzt.

Es ist vorteilhafter, zur Darstellung des Säurechlorids Phosphortrichlorid zu benutzen, da beim Arbeiten mit Pentachlorid die Anwesenheit von Phosphoroxychlorid Verharzungsprodukte zur Folge hat, die die Isolierung erschweren.

4 g Thiodikrotonsäureester wurden mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid (auf 3 Mol Säure kommen 4 Mol Phosphortrichlorid) versetzt. Zur Einleitung der Reaktion erwärmte ich etwas und ließ diese dann bei mäßiger Temperatur (40 bis 50 °) möglichst zu Ende gehen. Als die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hatte, wurde noch kurze Zeit auf 80 bis 90 Grad erhitzt und dann in Eiswasser eingestellt. Darauf wurde mit trockenem Aether das Säurechlorid rasch von der phosphorigen Säure heruntergespült, filtriert und unter Kühlung mit einer Kältemischung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Der entstandene reichliche Niederschlag wurde abgesaugt, zur Entfernung des Chlorammoniums mit Wasser aufgeschlemmt und gründlich ausgewaschen. Das gelblich gefärbte Rohprodukt wurde aus Alkohol durch Fällen mit Petroläther sogleich rein als feines, weißes Kristallpulver erhalten. Ein nochmaliges Umlösen veränderte den Schmelzpunkt des Präparates nicht. Die Ausbeute betrug 2 g (50 % der Theorie). Die Substanz schmilzt bei 192 ° (unkorr.) nach vorherigem Sintern.

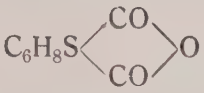
Das Säureamid ist leicht löslich in Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Petroläther. Es kristallisiert aus Alkohol und Petroläther in mikroskopischen, zu Gruppen vereinigten Kristallen, aus Wasser in rhombischen Prismen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1373 g Subst.: 17,6 ccm N (23°, 757 mm).
0,1720 g Subst.: 22,0 ccm N (23°, 757 mm).

Für $C_8H_{12}O_2SN_2$:
Ber.: N 14,00.
Gef.: N 14,45, 14,36.

Intramolekulares Anhydrid der β-Thiodikrotonsäure.

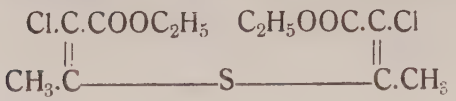


Die Thiodikrotonsäure wurde mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa 10—15 Minuten lang gekocht; länger durfte man die Einwirkung nicht treiben, weil sonst tiefergreifende Zersetzung eintrat. Die goldgelbgefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Essigsäureanhydrids im Vakuum (20 mm) verdampft (Badtemperatur bis 100°), das zurückbleibende braune, durchsichtige, zähflüssige Oel ein paarmal mit Chloroform abgedampft und schließlich im Vakuumexsikkator über Aetzkali getrocknet. Das Oel war nicht zum Erstarren zu bringen. Umlösungsversuche schlugen fehl. Schließlich wurde das Produkt im Vakuum von 20 mm bei 66° (siedender Methylalkohol) über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1568 g Subst.: 0,3044 g CO_2; 0,0656 g H_2O.
Für $C_8H_8O_3S$:
Ber.: C 52,17; H 4,35.
Gef.: C 52,94; H 4,68.

Die Analyse stimmt, wie zu erwarten, nicht scharf, sie beweist jedoch, daß das Säureanhydrid vorliegt.

α-α-Dichlor-β-Thiodikrotonsäureäthylester.



Der gechlorte Ester wurde mit Sulfurylchlorid hergestellt, weil die Einwirkung von elementarem Chlor der Doppelbindungen wegen bedenklich erschien. Zur Mäßigung der Reaktion war es geboten, mit einem Verdünnungsmittel zu arbeiten.

Vorschrift: Zu 25 g Sulfurylchlorid (statt der berechneten 20 g, die 1 Mol Ester auf 2 Mol Sulfurylchlorid entsprechen würden) in trockener ätherischer Lösung werden unter intensiver Kühlung allmählich 20 g Thiodikrotonsäureester (am besten durch den Kühler) hinzugegeben. Es findet lebhaftes Aufkochen unter Ausstoßung von Salzsäuredämpfen statt. Nach dem Hinzufügen des Esters wird noch 3 bis 4 Stunden lang gekocht. Darauf werden Aether und Sulfurylchlorid durch Erhitzen im Vakuum (15 mm) auf etwa 80 ° entfernt. Der zurückbleibende Rohester, ein schweres Oel, wird zur Entfernung stechend riechender Produkte mit Bikarbonatlösung bis zum völligen Verschwinden der Kohlensäureentwicklung durchgeschüttelt, in Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Aethers wird der Ester im Hochvakuum destilliert. Während der Destillation tritt, erkennbar an dem überaus heftigen Sieden, eine Zersetzung ein. Der Siedepunkt liegt bei

165—166 ° (unkorr.) bei 0,6 mm (Badtemperatur ca. 200 °),
158—160 ° (unkorr.) bei 0,1 mm (Badtemperatur ca. 200 °).

Infolge der Zersetzung des Körpers, die auch bei nochmaliger Destillation auftrat, konnten keine scharf stimmenden

Analysenzahlen erhalten werden. Die Werte nähern sich aber immerhin stark den berechneten.

Der zur Analyse dienende Ester wurde 2mal destilliert.
0,1670 g Subst.: 0,2600 g CO_2; 0,0720 g H_2O.
0,24040 g Subst.: 0,3193 g CO_2; 0,0860 g H_2O.
0,2635 g Subst.: 0,1832 g $BaSO_4$.
0,2470 g Subst.: 0,2402 g AgCl.
0,1638 g Subst.: 0,1595 g AgCl.

Für $C_{12}H_{16}O_4SCl_2$:

Ber.:	C 44,03;	H 4,89;	S 9,79;	Cl 21,70.
Gef.:	C 42,44;	H 4,85;	S 9,55;	Cl 24,06.
	C 42,69;	H 4,72;		Cl 24,09.

Der frisch destillierte Ester stellt ein gelbes bis dunkelgelbes, schwerflüssiges Oel dar, das auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das Oel hat einen angenehmen, durchaus nicht stechenden Geruch. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich immer dunkler, bis es schließlich ganz undurchsichtig geworden ist.

Der chlorierte Körper reagierte mit Wasser und Alkohol ziemlich träge, doch konnte nach einigem Kochen eine kräftige Chlorreaktion der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Mit Ammoniak reagierte der Körper lebhafter. Bei gewöhnlicher Temperatur trat sofort Vertiefung der Farbe ein. (Man konnte nach einiger Zeit mit Salzsäure der Lösung ein basisches Produkt entziehen, das nach Verdunsten der Salzsäure ö l i g zurückblieb. Es wurde deshalb auf eine nähere Untersuchung nicht eingegangen.)

Da während der Destillation des Esters eine Zersetzung beobachtet wurde, so interessierte es, zu untersuchen, welche

Spaltprodukte hierbei sich bilden. Zu dem Zweck wurde eine kleinere Menge des Esters bei gewöhnlichem Druck destilliert. Gegen 230 ° siedete die Flüssigkeit unter intensiver Gasentwicklung. Es konnten Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. In einem Intervall von ca. 100 ° destillierte so ein Oel von durchdringendem, unangenehmem Geruch über, aus dem beim nochmaligen Destillieren eine ziemlich leichtflüchtige Fraktion herausdestilliert werden konnte. Ein Analysieren des Produkts erschien mir zwecklos, da kein Kriterium für seine Einheitlichkeit vorhanden war.

Versuche, in dem α-α-Dichlor-β-Thiodikrotonsäureester das Chlor gegen Jod auszutauschen.

Der Ester wurde in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuß von feingepulvertem Jodkalium verschiedene Zeiten lang gekocht, der Alkohol entfernt, mit Aether aufgenommen und zur Entfernung des abgeschiedenen Jods mit Quecksilber behandelt. Es resultierte nach dem Trocknen der ätherischen Flüssigkeit ein braunes Oel, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Es wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator analysiert.

Das Jod wurde nach der Methode von Baubigny und Chavanne[23] bestimmt.

Versuch 1: 2 g Ester wurden 5 Stunden lang gekocht; nach 2tägigem Aufbewahren im Exsikkator wurde das Produkt analysiert:

0,3974 g Subst.: 0,1177 g AgJ = 16,1 J.

Nach 4—5 Tagen wurde das Produkt nochmals analysiert, um eine eventuelle Abspaltung von Jod nachzuweisen:

23. Th. Weyl, Arbeitsmethoden, Band III, 1366.

0,2679 g Subst.: 0,0778 g AgJ = 15,7 J.

Eine nachträgliche Abspaltung von Jod fand also unter diesen Umständen nicht statt.

Versuch 2: 2 g Ester, 6 Stunden lang gekocht, wurden nach einem Tag analysiert:

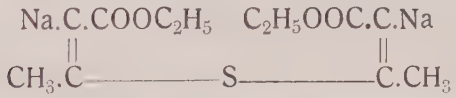
0,3430 g Subst.: 0,1362 g AgJ = 21,5 J.

Versuch 3: 2 g Ester 10 Stunden lang gekocht wurden nach 3 Tagen analysiert:

0,2977 g Subst.: 0,0885 g AgJ = 16,1 J.

Es war also durch die längere Reaktionsdauer der Jodgehalt des Produktes wieder zurückgegangen. Der Körper, in dem ein Chloratom durch Jod ersetzt ist, verlangt: 30,33 % J.

Dinatriumverbindung des β-Thiodikrotonsäureesters.



Der β-Thiodikrotonsäureester reagiert lebhaft mit den Alkalimetallen unter Wasserstoffentwicklung. Die neu entstandenen Verbindungen lagern sich als rote Krusten auf dem Metall ab und verhindern die weitere Einwirkung des Esters auf das Metall.

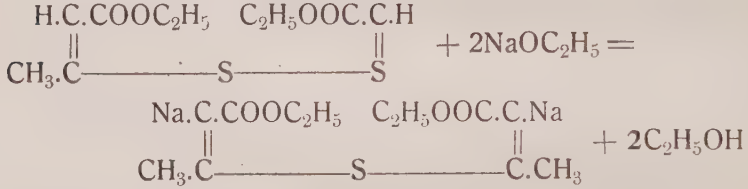
Es wurden verschiedene Versuche ausgeführt, ehe es gelang, die Natriumverbindung in analysierbarem Zustande zu erhalten.

Unbedingt notwendig ist es, bei Herstellung dieser Verbindungen Luft, zum mindesten feuchte Luft, auszuschließen.

Versuch 1: Die berechnete Menge unter Xylol zerschüttelten Natriums wurde unter absolut trockenem Aether mit dem Thiodikrotonsäureester vermischt und im scharf getrockne-

ten Wasserstoffstrom (vorteilhafter ist es, Stickstoff anzuwenden) längere Zeit gekocht. Die Lösung nahm über gelb allmählich eine rote Farbe an, die von der fein suspendierten Natriumverbindung herrührte. Es gelang auf diese Art nicht, die Verbindung frei von Natrium zu bekommen.

Versuch 2: Es wurde nach der Arbeitsweise von Wislicenus und Mocker (l. c.) zu der wie oben bereiteten Suspension wenig mehr als die molekulare Menge absoluten Alkohols gegeben, um durch Vermittlung von Aethylat die Reaktion zu erleichtern.



Die Umsetzung trat hier viel rascher ein als in dem vorigen Fall. Es konnte jedoch auch so das Produkt nicht frei von metallischem Natrium erhalten werden. Die Analyse ergab einen zu hohen Natriumgehalt desselben.

Versuch 3: Die berechnete Menge Natrium wurde in Aethylat verwandelt, trockener Aether hinzugegeben und wenig mehr absoluter Alkohol, als notwendig ist, um das Aethylat in Lösung zu halten. Darauf wurde der Ester hinzugegeben, die Luft mit Wasserstoff verdrängt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich allmählich ein feinpulveriger, gelbroter Niederschlag aus, während ein Teil der neu entstandenen Verbindung in der Alkohol-Aetherlösung gelöst blieb. Der Niederschlag wurde möglichst rasch abfiltriert, mit trockenem Aether mehrmals gewaschen und im Vakuumexsikkator ca. 3 Stunden ge-

trocknet. Die Natriumbestimmung des Produktes gab jetzt den richtigen Wert.

Mit Wasser zusammengebracht, verliert die Natriumverbindung sofort die rote Farbe, die wässerige Lösung reagiert alkalisch und es scheidet sich eine ölige Trübung aus. Mit verdünnter Säure liefert die Verbindung den ursprünglichen Ester zurück. An feuchter Luft tritt ein Verharzen der Substanz ein, während man sie im Vakuum über Schwefelsäure ruhig trocknen kann.

0, 2613 g Subst.: 0,1254 g Na_2SO_4.

Für $C_{12}H_{16}O_4SNa_2$:

Ber.: Na 15,23.

Gef.: Na 15,54.

Versuche, vom Thiodikrotonsäureester zu einem Thiophenderivat zu kommen.

I.

Die Chlorverbindung des Esters reagiert mit Natrium, und es schien möglich, mit ihrer Hilfe zu einem Thiophenkörper zu gelangen (vgl. Allgemeiner Teil S. 22).

Versuch 1: 5 g α,α-Dichlor-β-thiodikrotonsäureester wurden erst in Aether, darauf, um die Reaktionsdauer abzukürzen, in thiophenfreiem Benzol mit gepulvertem Natrium gekocht. Nach 2 Tagen wurde der Versuch unterbrochen, von dem Harz, das sich gebildet hatte, abfiltriert und das Harz, das das gebildete Kochsalz enthielt, mit Wasser in Lösung gebracht. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde das abgespaltene Chlor als Chlorsilber bestimmt. — Es waren dann etwa 80 % des Ausgangsmaterials in Reaktion getreten.

Die mehrfach gewaschene und getrocknete ätherisch-benzolische Lösung hinterließ, nach dem Entfernen des Aethers und Benzols, ein dickes Oel, das noch ziemlich stark chlorhaltig war. Es wurde versucht, durch Destillation im Hochvakuum den gewünschten Körper zu isolieren. Das erhaltene Destillat bestand jedoch vorzugsweise aus dem Ausgangsmaterial, wie die Analyse bewies.

0,2310 g Subst.: 0,1645 g AgCl.

Gef.: Cl 17,6.

Das Ausgangsmaterial enthält 21,7 % Cl.

Versuch 2: 5 g Dichlorkörper wurden in benzolischer Lösung ca. 30 Stunden mit Natrium gekocht. Es resultierten hierbei nur 0,3 g eines schmierigen Produkts, das zwar nur noch sehr wenig Chlor enthielt, das aber nicht aufzuarbeiten war.

Versuch 3: Der Dichlorkörper wurde im Rohr in benzolischer Lösung mit fein gepulvertem Kalium etwa 40 Stunden bei Wasserbadtemperatur behandelt. Es zeigte sich, daß bei dieser Operation alles verharzte; es war überhaupt gar kein benzollösliches Produkt vorhanden.

II.

Die Dinatriumverbindung des Esters reagiert mit Jod, es konnte aber kein definierbares Produkt erhalten werden.

Versuch: Einige Gramm Ester wurden in die Dinatriumverbindung durch Kochen mit gepulvertem Natrium in ätherischer Lösung übergeführt und darauf mit einer ätherischen Jodauflösung geschüttelt. Die Abscheidung von Jodnatrium konnte deutlich beobachtet werden. Nach dem Filtrieren und Entfernen des überschüssigen Jods mittels Kupferbronze wurde

nach dem Trocknen und Vertreiben des Aethers ein ölig-harziges Produkt erhalten, das gelegentlich mit wenig Kristallen durchsetzt war.

Ein Verseifungsversuch hatte keinen Erfolg.

Während Bemühungen, die Natriumatome in der Dinatriumverbindung durch Umsetzung mit Jodmethyl durch Methylgruppen zu ersetzen, nicht glückten, gelang es mir, den so zu erwartenden Dimethylester auf eine andere Weise zu erhalten, nämlich durch die Einwirkung von Schwefelkalium auf das alkylierte Acetessigesterderivat. Die diesbezüglichen Studien seien zum Schlusse noch angegeben.

α-α-Dimethyl-β-thiodikrotonsäuremethylester.

Der Körper wurde durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf den Ester der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure (2-Methyl-3-chlor-2-butensäure) dargestellt. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$2\ \begin{matrix} CH_3.C.COOCH_3 \\ \| \\ CH_3.C.Cl \end{matrix} + K_2S = \begin{matrix} CH_3.C.COOCH_3 \\ \| \\ CH_3.C \end{matrix} \!\!-\!\!-\!\!-\!\!- S \!\!-\!\!-\!\!-\!\!- \begin{matrix} CH_3OOC.C.CH_3 \\ \| \\ C.CH_3 \end{matrix} + 2KCl$$

Die als Ausgangsmaterial benötigte Methylchlorkrotonsäure ist in der Literatur beschrieben. Sie wurde zuerst von Rücker[24] durch Einwirkung von 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol Methylacetessigester erhalten. Merkwürdigerweise erhielt er, sowie Isbert[25] und Kolbe[26], die ebenfalls auf diesem Gebiet arbeiteten, immer nur eine Säure vom Schmelzpunkt 69,5 °,

24. Ann. 201, 56.
25. Ann. 234, 180.
26. Ann. 249, 303.

während die Theorie das Auftreten von 2 stereoisomeren Formen voraussehen läßt. In der Tat sind diese beiden Formen auf anderem Wege auch dargestellt worden. Holst[27] bekam durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von α-α-dichlordimethylbernsteinsaurem Natrium 2 verschiedene Säuren vom Schmelzpunkt 55° bzw. 73°.

Mit was für einer Form man es bei der Säure vom Schmelzpunkt 69,5° zu tun hat, scheint nicht geklärt zu sein. Ein Gemisch der isomeren Formen kann jedenfalls nicht vorliegen; gegen eine solche Annahme spricht der scharfe Schmelzpunkt der Substanz und weiterhin der einheitliche Siedepunkt des Esters, der aus der Säure erhalten wird (rein theoretisch genommen könnte ja allerdings hierbei eine quantitative Umlagerung in die eine Form erfolgen).

In der Literatur ist über die direkte Darstellung der Ester der Alkylchlorkrotonsäuren nichts spezielleres angegeben, sie sind auf dem üblichen Wege durch Veresterung der Säuren mit Alkohol und Salzsäure erhalten worden.

Es finden sich jedoch in den Arbeiten auf diesem Gebiete Fingerzeige in dieser Richtung. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Alkylderivate des Acetessigesters trat nämlich ein neutrales Produkt auf, das sich nach den erwähnten Arbeiten von Isbert und Kolbe als Monochloralkylacetessigester vom Typus: $CH_3 . CCl = C . (OR) . COOR$ erwies.

Die Ester der Alkylchlorkrotonsäuren selbst sind von ihnen nicht beobachtet worden. Rücker gibt (l. c.) allerdings an, sie in den Händen gehabt zu haben.

Jedenfalls sollte man annehmen, daß die Ester der Säuren durch Einwirkung von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf die

27. J. pr. Ch. 41, 483.

Alkylacetessigester primär entstehen, um dann durch ein zweites Mol Phosphorpentachlorid in die Säurechloride verwandelt zu werden, aus denen durch Verseifung die Säuren resultieren.

Es sollte also möglich sein, durch Einwirkung nur e i n e s Moleküls Phosphorpentachlorid auf die alkylierten Acetessigester die regelrechten Säureester (Methyl an Kohlenstoff gebunden), zum mindesten neben den anderen Produkten (Methyl an Sauerstoff gebunden) zu bekommen.

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, habe ich analog der Methode Mamerts (l. c.) (Darstellung des β-Chlorkrotonsäureesters) 1 Mol Phosphorpentachlorid auf Methylacetessigsäuremethylester einwirken lassen unter Verwendung von Benzol als Verdünnungsmittel. Nachdem das Phosphoroxychlorid durch Behandeln mit Wasser, schließlich mit Kaliumkarbonatlösung, zerstört worden war, wurde das getrocknete Produkt destilliert. Nach mehrmaligem Fraktionieren resultierte eine Hauptfraktion, die bei 20 mm von 65 ° bis 70 ° siedete und von der eine Chlorbestimmung gemacht wurde.

Aus dem Analysenresultat ist ersichtlich, daß man es mit dem Gemisch der beiden erwähnten Ester zu tun hat, also

1. $CH_3 . C . Cl = C(OCH_3) . COOCH_3$.
2. $CH_3 . C . Cl = C . CH_3 . COOCH_3$.

0,2066 g Subst.: 0,1917 g AgCl = 22,95 Cl.
0,2019 g Subst.: 0,1859 g AdCl = 22,77 Cl.

Für die beiden fraglichen Körper berechnen sich 21,55 % bzw. 23,88 % Chlor.

Da die beiden Körper durch Fraktionieren kaum zu trennen sind, unterscheiden sich doch die Siedepunkte nur um wenige Grade, so kam diese Methode zur Darstellung des Esters natürlich nicht in Frage.

Ich habe infolgedessen in Anlehnung an Kolbes Arbeit (l. c.) die Säure dargestellt und diese verestert.

Für die Darstellung der Säure empfiehlt sich Benzol als Verdünnungsmittel, obwohl die Reaktion mit Phosphorpentachlorid träger verläuft als bei dem nicht alkylierten Acetessigester. Nach einmaliger Destillation mit Wasserdampf und Reinigen über das Salz (um die neutralen Anteile zu entfernen) erwies sich die Säure schon fast rein (Schmelzpunkt 68—69 ° statt 69,5 °). Die Ausbeute betrug 45 % der Theorie.

Mit dem so gewonnenen Produkt wurde die Veresterung durchgeführt. Diese habe ich, hauptsächlich der Zeitersparnis halber, mit Alkohol und Schwefelsäure in der Wärme bewerkstelligt.

Die an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe übte einen verzögernden Einfluß auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit aus. Während die β-Chlorkrotonsäure selbst mit der doppelten Menge Alkohol, der 10 % konzentrierte Schwefelsäure enthielt, nach 4 Stunden fast vollständig in Reaktion getreten war, hatten im vorliegenden Fall unter denselben Bedingungen nach derselben Zeit erst 65 % der Säure reagiert. Nach 7 Stunden Dauer des Kochens waren immer noch 20 % freie Säure vorhanden. (Noch viel auffälliger zeigte sich diese Verzögerung bei der entsprechenden Aethylverbindung. Nach 7stündigem Kochen waren hier noch nicht einmal 40 % der Säure verestert.)

Der Methylchlorkrotonsäureester ging von 159 bis 161 ° (unkorr.) vollständig über. In der Literatur ist als Siedepunkt 156 bis 157 ° angegeben.

Der Methylchlorkrotonsäuremethylester wurde mit 1½ Mol Kaliumsulfid in der fünffachen Menge Methylalkohol, der, um die hydrolytische Wirkung möglichst auszuschließen, über Pott-

asche getrocknet war, 10 bis 11 Stunden gekocht. Es resultierten hierbei trotz Anwendung des getrockneten Alkohols ziemlich viel saure Produkte, deren Entstehung auf Alkoholyse zurückzuführen ist. Andererseits war aber eine längere Einwirkungsdauer der Körper aufeinander vonnöten, da der alkylierte Chlorkörper ziemlich träge mit dem Kaliumsulfid reagierte. (Die sauren Produkte machten sich übrigens bei diesem Methylester viel stärker bemerkbar als bei dem früher beschriebenen Thiodikrotonsäure äthylester.)

Das neutrale Reaktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung mit Natriumkarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Nach einem Verlauf, der unveränderten Chlorkörper und, der Eisenchloridreaktion nach zu schließen, merkaptanartige Produkte (Merkaptosäureester) enthielt, ging der Ester als schwachgelb gefärbtes Oel über. Der Siedepunkt lag bei

149—150° (unkorr.) bei 5 mm (Badtemperatur 180°).

Der einmal destillierte Ester war frei von merkaptanartigen Produkten.

Der Ester erstarrte selbst in einer Kältemischung nach längerer Zeit nicht.

Es ließ sich auch in dieser Verbindung kein basischer Charakter des Schwefelatoms nachweisen. Der Ester gab in ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure kein Chlorhydrat.

Auch Anlagerungsprodukte mit Quecksilbersalzen konnten nicht festgestellt werden.

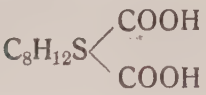
Zur Analyse wurde der Ester nochmals destilliert.

0,1999 g Subst.: 0,4075 g CO_2; 0,1210 g H_2O.

0,2095 g Subst.: 0,1924 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{18}O_4S$:
Ber.: C 55,81; H 6,98; S 12,43.
Gef.: C 55,60; H 6,77; S 12,62.

α-α-Dimethyl-β-thiodikrotonsäure.



Aus den erwähnten sauren Produkten, die infolge der verseifenden Wirkung des Kaliumsulfids aufgetreten waren, gelang es, die Säure zu isolieren.

Die mit Natriumkarbonatlösung von dem Ester getrennten sauren Produkte wurden mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Entfernen des Chloroforms wurde der Rückstand mit wässeriger Kalilauge, in der er sich vollständig auflöste, 3 Tage lang sich selbst überlassen. Nach dem Ansäuern fiel ein Oel aus, das bald kristallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Ausziehen mit Chloroform blieb ein weiß gefärbtes Produkt zurück, das aus Alkohol durch Wasserzusatz in mikroskopisch kleinen, kompakten Kristallen erhalten wurde.

Die Substanz schmilzt bei 181 ° (unkorr.) unter Zersetzung.

Sie löst sich in Alkohol mäßig, in Wasser schwer, in den üblichen organischen Solventien gar nicht.

0,1026 g Subst.: 0,1960 g CO_2; 0,0577 g H_2O.

Für $C_{10}H_{14}O_4S$:
Ber.: C 52,17; H 6,09.
Gef.: C 52,10; H 6,29.

Es ist durch diese Untersuchungen erwiesen, daß sich die Dialkyl-β-thiodikrotonsäureester bzw. deren Säuren über die Alkylacetessigester darstellen lassen. Von der Herstellung weiterer solcher Verbindungen z. B. der α-α-Diäthyl-β-thiodikrotonsäure, mußte ich aus Mangel an Zeit absehen.

Allerdings haben diese alkylierten Verbindungen nicht in dem Maße ein Interesse aufzuweisen wie die nicht alkylierten, da sie nicht die typischen Wasserstoffatome besitzen, welche den letzteren Verbindungen die große Reaktionsfähigkeit aufprägen, wie dies in der vorliegenden Studie gezeigt wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SS. 1913 bis zum WS. 1914/15 im ersten chemischen Universitätslaboratorium und organischen Laboratorium der Technischen Hochschule auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Dr. H. Scheibler, dann Professor Dr. Simonis ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Dr. Scheibler meinen herzlichen Dank für seine Unterstützung mit Rat und Tat aussprechen.

Herrn Professor Dr. Simonis, unter dessen Leitung die Arbeit nach der Einberufung Dr. Scheiblers zum Heere vollendet wurde, sage ich ebenfalls meinen herzlichen Dank.

Lebenslauf.

Ich, Walter Bube, wurde am 1. November 1890 zu Waltershausen im Herzogtum Sachsen-Coburg-Gotha geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte das Gymnasium erst in Gotha, darauf in Eisenach, wo ich mir Ostern 1909 das Reifezeugnis erwarb.

Vom Sommersemester 1910 ab studierte ich Chemie in Jena, München, wieder Jena und schließlich Berlin. Das Verbandsexamen legte ich Sommer 1912 in Jena ab.

Während meines Studiums habe ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren besucht: v. Baeyer, Börnstein, Branca, Fischer, Knorr, Leuchs, Piloty, Prandtl, Stumpf, Wehnelt.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 4. März 1915.